

## 明 細 書

### アクリル系共重合体の製造法

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、アクリル系共重合体の製造法に関する。さらに詳しくは、撥水撥油剤の有効成分などとして有効に使用し得る乳化重合法アクリル系共重合体の製造法に関する。

#### 背景技術

- [0002] 本出願人は先に、(a)パーフルオロアルキルエチル(メタ)アクリレート、(b)ステアaryl(メタ)アクリレート、(c)2-クロロエチルビニルエーテル、(d)N-メチロール(メタ)アクリルアミドおよび必要に応じて(e)ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを共重合させたアクリル系共重合体を有効成分とする撥水撥油剤を提案している。このアクリル系共重合体を乳化重合法によって製造すると、重合反応に供せられるモノマー混合物は、機械的乳化性および重合安定性に問題がみられ、生成したエマルジョンの乳化安定性、保存安定性、さらには撥水撥油剤として用いたときの洗濯安定性の点で十分に満足し得るものではなかった。

特許文献1:特開平10-237133号公報

- [0003] また、強力な乳化手段によって、フッ素化(メタ)アクリルモノマーおよびアクリルアミドを必須成分とするモノマー混合物を乳化させ、実質的に無溶媒下に、非イオン性、アニオン性またはカチオン性界面活性剤、例えばスルホコハク酸、例えばビス(トリデシル)スルホコハク酸ナトリウムまたは第4級アンモニウム塩を用いて安定化させたミニエマルジョン重合によるフッ素ポリマーの製造法も提案されている。しかしながら、ここで得られるフッ素ポリマーエマルジョンは、繊維に対しては全く撥水性を示さない。

特許文献2:特表2002-530443号公報

- [0004] ただし、アクリルアミドとしてN-メチロールアクリルアミドを用いた場合には、得られたフッ素ポリマーエマルジョンはポリアミド繊維には良好な撥水撥油性を示すものの、生成エマルジョンは粒子径が大きくまた保存安定性が悪く、スカムや沈殿を生ずる重合反応生成物であるのが実情である。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

7640

AP2005/090420 28 JUL 2006

## 発明の開示

## 発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、モノマー混合物の機械的乳化性にすぐれ、重合時および生成時のエマルジョンの安定性および撥水撥油性にすぐれたアクリル系重合体の製造法を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0006] かかる本発明の目的は、(a)一般式 $\text{CH}_2=\text{CRCOOR}'$  Rf(ここで、Rfは水素原子またはメチル基であり、R' は直鎖または分岐のある炭素数1〜8のアルキレン基であり、Rfは炭素数4〜16のパーフルオロアルキル基である)で表わされるパーフルオロアルキルアルキル(メタ)アクリレート30〜70重量%  
 (b)ステアリル(メタ)アクリレート25〜60重量%  
 (c)(メタ)アクリルアミド0.1〜5重量%  
 (d)N-メチロール(メタ)アクリルアミド0.1〜5重量%

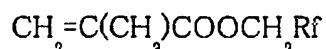
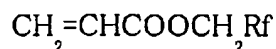
のモノマー混合物を、非イオン性および/またはカチオン性界面活性剤の存在で乳化重合させるに際し、乳化助剤として分子量250〜5000のポリプロピレングリコール系化合物を併用してアクリル系共重合体を製造することによって達成される。ここで、(メタ)アクリレートはアクリレートまたはメタクリレートを、また(メタ)アクリルアミドはアクリルアミドまたはメタクリルアミドをそれぞれ意味する。

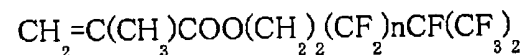
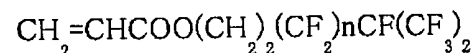
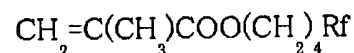
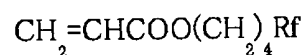
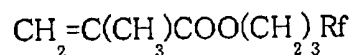
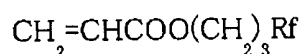
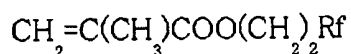
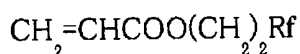
## 発明の効果

[0007] 本発明に係るアクリル系共重合体の製造法によれば、水性分散液として得られるアクリル系共重合体は撥水撥油性にすぐれており、しかもその水性分散液は沈殿重量率および10%・50%・90%粒子径がいずれも小さく、貯蔵安定性にもすぐれているといった効果が奏せられる。

## 発明を実施するための最良の形態

[0008] (a)成分のパーフルオロアルキルアルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば





等が、共重合体中約30〜70重量%、好ましくは約35〜65重量%を占めるような割合で共重合される。共重合割合がこれより少ないと、撥水撥油性能が十分に発揮されない。ここで、パーフルオロアルキル基Rfとしては、炭素数4〜16を有するものの混合物基としても使用し得る。

- [0009] (b)成分のステアリル(メタ)アクリレートは、共重合体中約25〜60重量%、好ましくは約30〜60重量%を占めるような割合で共重合される。共重合割合がこれより少ないと、良好な撥水性が得られなくなる。
- [0010] (c)成分の(メタ)アクリルアミドは、共重合体中約0.1〜5重量%、好ましくは約1〜4重量%を占めるような割合で共重合される。共重合割合がこれよりも少ないと、モノマーの乳化性に劣り、撥水撥油性の低下やエマルジョンの保存安定性の低下をひき起すようになる。
- [0011] (d)成分のN-メチロール(メタ)アクリルアミドは、共重合体中約0.1〜5重量%、好ましくは約0.5〜3重量%を占めるような割合で共重合される。共重合割合がこれより少ないと、撥水撥油性の向上および耐久性の向上がみられない。
- [0012] これらの(c)、(d)成分を共重合させた場合には、メチロール化メラミン、ブロックドイソシアネート等の架橋剤と併用すると、耐久性のなお一段の向上が図られる。
- [0013] 共重合体中には、その特性が損なわれない範囲、例えば共重合体中30重量%以下の割合で他の共重合可能な単量体を共重合させることができる。かかる共重合可能な単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルナフタレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アセトンアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアク

リレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル(メタ)アクリレート、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ペンタフロロプロピル(メタ)アクリレート、トリフロロエチル(メタ)アクリレート等のビニル化合物やイソプレン、ペンタジエン、ブタジエン等のジエン化合物が挙げられる。

[0014] また、必要に応じて、多官能性単量体またはオリゴマーを共重合体中30重量%以下の割合で共重合させることもできる。かかる多官能性単量体またはオリゴマーとしては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA・エチレンオキサイド付加物ジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、グリセリンメタクリレートアクリレート、3-アクリロイルオキシグリセリンモノメタクリレート等が挙げられる。

[0015] これらの各単量体成分からなる共重合体中には、共重合体の乳化分散性を容易ならしめるために、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートの4級塩、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の親水性単量体を更に1重量%以下の割合で共重合させることができる。

[0016] 共重合体の製造は、乳化重合法によって行われる。乳化重合法では、各種の界面活性剤、好ましくは非イオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤またはそれらの混合物を用いて各単量体を水性媒体中に乳化分散させ、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)・2塩酸塩、アゾビスイソブチルアミジン・塩酸塩等のラジカル開始剤の存在下に、攪拌下に約65〜75℃で重合反応が行われる。その際、乳化重合反応に先立って、モノマー混合物は高圧ホモジナイザ、コロイドミル、超音波分散機等による強力な乳化手段で水性媒体中に乳化分散させることが行われる。

[0017] すなわち、これらの各重合性単量体は、好ましくはポリエチレンオキサイド系ノニオン性界面活性剤またはカチオン性界面活性剤が用いられる界面活性剤乳化剤およ

び分子量250〜5000、好ましくは300〜3000のポリプロピレングリコール系化合物乳化剤の存在下で共重合せしめる。フルオロアルキル基含有単量体と親水性基含有単量体とを共重合させて防汚加工剤を製造するに際し、平均分子量が約1000以下のポリプロピレングリコール中で重合反応させることが本出願人によって提案されているが、そこでは低分子量ポリプロピレングリコールは溶液重合反応の溶媒として用いられており、乳化重合法の乳化剤として用いられている訳ではない。

特許文献3:特開2001-106711号公報

[0018] 乳化剤として作用する界面活性剤としては、好ましくはポリエチレンオキサイド系ノニオン性界面活性剤およびカチオン性界面活性剤の少なくとも一種が、全モノマー量に対して1〜20重量%、好ましくは5〜15重量%の割合で用いられる。ポリエチレンオキサイド系ノニオン性界面活性剤としては、ポリエチレンオキサイドとヘキシルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、多環フェニルエーテル、ヘキサデカノール、オレイン酸、 $C_{12}-C_{18}$ のアルキルアミン、ソルビタンモノ脂肪酸等との縮合生成物が用いられ、好ましくはポリエチレンオキサイドとオクチルフェノールまたはノニルフェノールとの縮合生成物が用いられる。また、カチオン性界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩、例えばステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムアセテート、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルメチルジ(ポリオキシエチレン)アンモニウムクロライド、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド等やアルキルピリジニウム塩が用いられる。

[0019] これらの乳化剤と組合わせて用いられる乳化剤としてのポリプロピレングリコール系化合物としては、ポリプロピレングリコール、その末端モノメチルエーテル、グリセリンのプロピレングリコール付加物等が、全モノマー量に対して10〜100重量%、好ましくは15〜70重量%の割合で用いられる。これらのポリプロピレングリコール系化合物を用いない場合あるいはそれに代ってジプロピレングリコール(分子量134)や1,6-ヘキサジオールを用いた場合には、沈殿重量率、10%粒子径・50%粒子径・90%粒

子径で示される水性分散液の乳化安定性が低下するようになる。また、その分子量が5000をこえるポリプロピレングリコール系化合物を用いても、同様に乳化安定性が低下するようになる。

[0020] 乳化重合物は、固形分濃度約10〜40重量%程度の水性分散液を、更に水で約0.05〜5重量%程度に希釈した上で撥水撥油剤として用いられる。

[0021] このような濃度に希釈された共重合体の溶液または水性分散液は、噴霧、浸漬、発泡塗布等の手段で被処理物に適用される。被処理物としては、繊維製品、皮革、ガラス、セラミックス、金属、プラスチック等が挙げられ、特に綿、麻、絹等の天然繊維、ポリアミド、ポリエステル等の合成繊維、レーヨン、アセテート等の半合成繊維またはこれらの混紡繊維の製品に対して有効に用いられる。

## 実施例

[0022] 次に、実施例について本発明を説明する。

### [0023] 実施例1

パーフルオロアルキルエチルアクリレート	133.5重量部
---------------------	----------

(Rf基: C<sub>8</sub> 6%、C<sub>8</sub> 52%、C<sub>10</sub> 24%、C<sub>12</sub> 7%、C<sub>14</sub> 2%

合計91%の混合物で平均炭素数8.8)

ステアリルアクリレート	82.4 //
-------------	---------

ステアリルメタクリレート	66.1 //
--------------	---------

ラウリルメルカプタン	0.9 //
------------	--------

ポリプロピレングリコール	57.0 //
--------------	---------

(日本油脂製品ユニオールD-400;分子量400)

ポリオキシエチレン(n:20)モノ(オクチルフェニル)エーテル	9.0 //
---------------------------------	--------

ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	7.3 //
-----------------------	--------

ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド	17.4 //
-----------------------	---------

イオン交換水	400.1 //
--------	----------

以上の各成分を反応器に入れ、高圧ホモジナイザを用いて60MPaで5回乳化処理し、得られた乳化液を窒素ガスで30分間置換した。その後、反応器内温を徐々に上げ、40℃になったら、

・イオン交換水100重量部に溶解したアクリルアミド7.8重量部およびN-メチロールアクリルアミド4.0重量部

・イオン交換水100重量部に溶解した2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)・2塩酸塩5.9重量部

を順次投入し、さらに内温を徐々に70℃迄上げ、4時間反応させた。反応終了後冷却し、固形分濃度32重量%の水性分散液978重量部を得た。

#### [0024] 実施例2

実施例1において、パーフルオロアルキルエチルアクリレートとしてRf基がC<sub>6</sub> 2%、C<sub>8</sub> 39%、C<sub>10</sub> 37%、C<sub>12</sub> 10%、C<sub>14</sub> 2%、C<sub>16</sub> 0.6%、C<sub>18</sub> 0.1%合計91%の混合物で平均炭素数が9.4のものが同量用いられた。

#### [0025] 比較例1

パーフルオロアルキルエチルアクリレート 150.0重量部

(Rf基:C<sub>6</sub> 6%、C<sub>8</sub> 52%、C<sub>10</sub> 24%、C<sub>12</sub> 7%、C<sub>14</sub> 2%

合計91%の混合物で平均炭素数8.8)

ステアリルアクリレート 75.0 //

2-クロロエチルビニルエーテル 15.0 //

2-ヒドロキシエチルメタクリレート 3.0 //

ラウリルメルカプタン 0.9 //

アセトン 30.0 //

ポリオキシエチレン(n:20)モノ(オクチルフェニル)エーテル 1.0 //

ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド 1.0 //

イオン交換水 510.0 //

以上の各成分を反応器に入れ、高圧ホモジナイザを用いて60MPaで5回乳化処理し、得られた乳化液を窒素ガスで30分間置換した。その後、反応器内温を徐々に上げ、40℃になったら、

・イオン交換水100重量部に溶解したアクリルアミド3.0重量部

・イオン交換水100重量部に溶解した2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)・2塩酸塩5.9重量部



を順次投入し、さらに内温を徐々に70℃迄上げ、4時間反応させた。反応終了後冷却し、固形分濃度25重量%の水性分散液968重量部を得た。

[0026] 比較例2

パーフルオロアルキルエチルアクリレート 8.3重量部

(Rf基: C<sub>6</sub> 6%、C<sub>8</sub> 52%、C<sub>10</sub> 24%、C<sub>12</sub> 7%、C<sub>14</sub> 2%

合計91%の混合物で平均炭素数8.8)

ビス(トリデシル)スルホコハク酸ナトリウム 4.0 //

ホウ砂 0.1 //

イオン交換水 480.0 //

の各成分を反応器に入れ、65℃で30分間攪拌した後、攪拌を継続しながら下記各成分を添加した。

上記パーフルオロアルキルエチルアクリレート 59.8重量部

2-エチルヘキシルメタクリレート 58.6 //

N-メチロールアクリルアミド 1.3 //

メタクリル酸 0.4 //

添加後、高圧ホモジナイザを用いて60MPaで6回乳化処理し、得られた乳化液を窒素ガスで30分間置換した。その後、窒素ガスを吹き込みながら反応器内温を徐々に上げ、88℃になったら、

・イオン交換水7.0重量部に溶解した過硫酸カリウム0.8重量部

を投入し、内温を徐々に70℃迄上げ、その後同量の開始剤溶液を1時間連続的に加え、さらに1時間反応させた。反応終了後冷却し、固形分濃度20重量%の水性分散液610重量部を得た。

[0027] 比較例3

パーフルオロアルキルエチルアクリレート 200.0重量部

(Rf基: C<sub>6</sub> 6%、C<sub>8</sub> 52%、C<sub>10</sub> 24%、C<sub>12</sub> 7%、C<sub>14</sub> 2%

合計91%の混合物で平均炭素数8.8)

ステアリルアクリレート 65.0 //

N-メチロールアクリルアミド 4.1 //

N-メチロールメタクリルアミド	5.5	//
ラウリルメルカプタン	0.3	//
ポリオキシエチレン(n:20)モノ(オクチルフェニル)エーテル	12.0	//
ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド	13.0	//
イオン交換水	670.0	//

以上の各成分を反応器に入れ、高圧ホモジナイザを用いて60MPaで5回乳化処理し、得られた乳化液を窒素ガスで30分間置換した。その後、反応器内温を徐々に上げ、40℃になったら、

・イオン交換水20重量部に溶解した2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)・2塩酸塩  
2.0重量部

を投入し、さらに内温を徐々に70℃迄上げ、4時間反応させた。反応終了後冷却し、固形分濃度33重量%の水性分散液970重量部を得た。

[0028] 以上の各実施例および比較例で得られた水性分散液の固形分濃度をイオン交換水で0.5重量%の濃度の希釈し、そこに綿布、綿/ポリエステル混紡布、ポリエステル布を浸漬し、撥水性および撥油性を測定した。その際の絞り後のwet pick upは、綿布は90%、綿/ポリエステル混紡布は65%、ポリエステル布は60%であり、乾燥、キュア条件は180℃、3分間であった。

撥水性: JIS L-1092のスプレー法による(撥水度が大きい程撥水性が良い)

#### 撥水度 湿潤状態

- 0 表面および裏面が全体に湿潤を示す
- 50 表面全体に湿潤を示す
- 70 表面の半分に湿潤を示し、小さな個々の湿潤が布を浸透する状態を示す
- 80 表面には小さな個々の水滴状の湿潤を示す
- 90 表面は湿潤しないが、小さな水滴の付着を示す
- 100 表面に湿潤や水滴の付着がない

撥油性: AATCC TM-118による撥油等級(テスト液の液滴を30秒間以上保持するときのテスト液の等級)(撥油等級が大きい程撥油性が良い)

#### 撥油等級 テスト液

- 0 Kaydol(Witco社製品流動パラフィン)が浸透
- 1 Kaydol
- 2 Kaydol/n-ヘキサデカン(容積比65:35)混合液
- 3 n-ヘキサデカン
- 4 n-テトラデカン
- 5 n-ドデカン
- 6 n-デカン
- 7 n-オクタン
- 8 n-ヘプタン

[0029] また、イオン交換水希釈前の水性分散液80gを遠沈管にとり、3000rpmで30分間分離した後、沈殿を120℃で3時間乾燥後の重量から沈殿率を計算した。さらに、粒度分布計MICROTRAC UPA150を用いて、粒子径の小さい方からの頻度累計10%、50%、90%のときの粒子径を、それぞれ10%粒子径、50%粒子径(平均粒子径)、90%粒子径として測定した。

[0030] さらに、イオン交換水希釈前の水性分散液70gをスクリー管にとり、55℃の恒温槽に1週間静置し、スクリー管の底面の沈殿状態および液の状態により貯蔵安定性を評価した。評価等級は、下記に示す6段階で表し、数字が小さいほど良い。

等級 状 態

- 1 沈殿が底面に存在しない。液の性状は変化していない。
- 2 沈殿が底面の一部に存在する。液の性状は変化していない。
- 3 沈殿が底面一面に薄く存在する。液の性状は変化していない。
- 4 沈殿が底面一面に存在するが底面から液は見えている。液の性状は変化していない。
- 5 沈殿が底面一面に存在し、底面から液が見えない。液の性状は変化していない。
- 6 液がゲル化あるいは分層し、性状が変化している。

[0031] 以上の実施例1〜2および比較例1〜3での測定結果は、次の表に示される。

表

測定項目	実-1	実-2	比-1	比-2	比-3
〔撥水性〕					
綿布	90	90	80	0	70
綿/ポリエステル混紡布	100	100	100	50	90
ポリエステル布	100	100	100	50	90
〔撥油性〕					
綿布	6	5	4	1	2
綿/ポリエステル混紡布	8	7	5	2	4
ポリエステル布	7	7	6	2	5
〔水性分散液〕					
沈殿重量率 (%)	0.002	0.011	0.429	0.362	0.643
10%粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	0.0274	0.0291	0.0370	0.0611	0.0775
50%粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	0.0441	0.0456	0.0697	0.1322	0.1538
90%粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	0.0732	0.0827	0.1210	0.2163	0.2649
貯蔵安定性	2	3	5	5	5

#### 産業上の利用可能性

- [0032] 本発明に係る共重合体を用いた撥水撥油剤は、天然繊維を含めた各種の繊維製品にも有効に適用され、その際風合いが損なわれたり、黄変を生ずることがない。しかも、低温キュアや短時間キュアも可能とさせる。

## 請求の範囲

- [1] (a)一般式 $\text{CH}_2=\text{CRCOOR}'$  Rf(ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、R' は直鎖または分岐のある炭素数1〜8のアルキレン基であり、Rfは炭素数4〜16のパーフルオロアルキル基である)で表わされるパーフルオロアルキルアルキル(メタ)アクリレート 30〜70重量%
- (b)ステアリル(メタ)アクリレート25〜60重量%
- (c)(メタ)アクリルアミド0.1〜5重量%
- (d)N-メチロール(メタ)アクリルアミド0.1〜5重量%
- のモノマー混合物を、非イオン性および/またはカチオン性界面活性剤の存在で乳化重合させるに際し、乳化助剤として分子量250〜5000のポリプロピレングリコール系化合物を併用することを特徴とするアクリル系共重合体の製造法。
- [2] 高圧ホモジナイザ、コロイドミルまたは超音波分散機による乳化手段でモノマー混合物を乳化分散させた後、重合開始剤を添加して乳化重合させる請求項1記載のアクリル系共重合体の製造法。
- [3] 請求項1または2記載の方法で製造された乳化重合法アクリル系共重合体。
- [4] 請求項3記載の乳化重合法アクリル系共重合体を有効成分とする撥水撥油剤。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005114

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F20/24, 2/30, C09K3/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F20/24, 2/30, C09K3/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 64-056711 A (Daikin Industries, Ltd.), 03 March, 1989 (03.03.89), Claims; page 4, upper right column to lower right column; page 5, upper right column & EP 294648 A2 & US 5055538 A	1-4
Y	JP 2002-256257 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 11 September, 2002 (11.09.02), Claims; Par. Nos. [0016] to [0018], [0025]; examples & EP 1239018 A1 & US 2002/173585	1-4
Y	JP 04-080218 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 March, 1992 (13.03.92), Page 4, upper left column to upper right column (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 June, 2005 (10.06.05)Date of mailing of the international search report  
28 June, 2005 (28.06.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005114

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-241441 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 August, 2002 (28.08.02), Par. Nos. [0079] to [0084] (Family: none)	1-4

BEST AVAILABLE COPY

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C08F20/24, 2/30, C09K3/18

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C08F20/24, 2/30, C09K3/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 64-056711 A (ダイキン工業株式会社) 1989.03.03, 特許請求の範囲、第4頁右上欄～右下欄、第5頁右上欄 & EP 294648 A2 & US 5055538 A	1-4
Y	JP 2002-256257 A (旭硝子株式会社) 2002.09.11, 【特許請求の範囲】、【0016】～【0018】、【0025】、【実施例】 & EP 1239018 A1 & US 2002/173585	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.06.2005

国際調査報告の発送日

28.06.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

富士 良宏

4J

8286

電話番号 03-3581-1101 内線

3457

BEST AVAILABLE COPY



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 04-080218 A (旭硝子株式会社) 1992. 03. 13, 第4頁左上欄~右上欄 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2002-241441 A (旭硝子株式会社) 2002. 08. 28, 【0079】 ~ 【0084】 (ファミリーなし)	1-4

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)